

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-87162

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>

A 61 L 15/07

識別記号

庁内整理番号

6779-4C

④ 公開 昭和62年(1987)4月21日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全21頁)

⑬ 発明の名称 硬化性樹脂被覆シート材料

⑭ 特 願 昭61-236038

⑮ 出 願 昭61(1986)10月3日

優先権主張 ⑯ 1985年10月4日 ⑰ 米国(US) ⑱ 784671

⑲ 発 明 者 マツチユー トーマス ショルツ アメリカ合衆国ミネソタ州セント ポール, 3 エム センター (番地なし)

⑲ 発 明 者 デニス チャールズ パーティザル アメリカ合衆国ミネソタ州セント ポール, 3 エム センター (番地なし)

⑲ 出 願 人 ミネソタ マイニング アンド マニユファクチュアリング コンパニー アメリカ合衆国ミネソタ州セント ポール, 3 エム センター (番地なし)

⑲ 代 理 人 弁理士 浅 村 皓 外2名  
最終頁に続く

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

硬化性樹脂被覆シート材料

## 2. 特許請求の範囲

(1) 硬化性樹脂で被覆したたわみ性シート材料において、前記樹脂が

(i) 硬化性樹脂に共有結合で結合された親水性基、または

(ii) 樹脂と融和しない樹脂への添加物、または (i) と (ii) の組み合わせ、

からなる潤滑材を含有し、そして前記潤滑材は、シート材料の被覆面の動摩擦係数が約 1.2 未満となるような量で存在することを特徴とする、上記シート材料。

(2) 硬化性樹脂が水硬化性である、特許請求の範囲第 1 項記載の物品。

(3) 水硬化性樹脂がイソシアネート官能性プレポリマーからなる、特許請求の範囲第 2 項記載の物品。

(4) シートがガラス繊維ニット地である特許請求

の範囲第 1 項記載の物品。

(5) 潤滑材が、プレポリマーに共有結合で結合したスルホネート基からなる、特許請求の範囲第 3 項記載の物品。

(6) プレポリマーが、スルホフタル酸のポリイソシアネートおよびポリ(エチレンオキシド)グリコールエステルから誘導される、特許請求の範囲第 5 項記載の物品。

(7) 潤滑材が、プレポリマーに共有結合で結合したポリエチレンオキシド基からなり、ポリエチレンオキシドの重量で表わした量は樹脂の約 15 重量パーセント未満である、特許請求の範囲第 3 項記載の物品。

(8) 潤滑材が、ポリエトキシル化脂肪アルコールから誘導されプレポリマーに共有結合で結合した親水基からなる、特許請求の範囲第 3 項記載の物品。

(9) 潤滑材が、

1) 界面活性剤、

1) 多数の親水基からなる重合体、

## Ⅲ) ポリシロキサン、および

Ⅳ) Ⅰ)、Ⅱ)、およびⅢ)のいずれかの混合物からなる群から選ばれる添加物からなる、特許請求の範囲第1項記載の物品。

10 添加物がアルキル、アリアル、またはアルアルキルイオン性化合物から選ばれる界面活性剤である、特許請求の範囲第9項記載の物品。

11 添加物がアルキルサルフェート界面活性剤である、特許請求の範囲第9項記載の物品。

12 添加物がポリエタキシル化界面活性剤である、特許請求の範囲第9項記載の物品。

13 添加物が陰イオン性界面活性剤である、特許請求の範囲第9項記載の物品。

14 添加物が非イオン性界面活性剤である、特許請求の範囲第9項記載の物品。

15 添加物が、下記のエチレン性不飽和単量体：アクリルアミド、ビニルピロリドン、酢酸ビニル、およびその重合体加水分解誘導体、ヒドロキシおよびアミノ官能性低級アルキルアクリレート、の1種以上から誘導される反覆単位からなる重合体

16 本体部を硬化性樹脂被覆シートで包み、樹脂を製造品に硬化させることからなる本体部の固定法において、硬化性樹脂被覆シートが特許請求の範囲第1項記載の物品であることを特徴とする、上記方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 発明の分野

本発明は硬化性重合体樹脂で被覆したシート材料に関する。更に詳しく言えば、本発明は整形外科用包帯の製造に役立つ硬化性樹脂被覆シート材料に関する。

## 発明の背景

現行の合成整形外科用キャストングテープは、基材（ガラス繊維、ポリエステル、または他の合成または天然繊維）上に被覆された硬化性樹脂を用いて製造される。米国特許第4,411,262号（von Bonin）および米国特許第4,502,279号（Garwood）明細書は、整形外科用キャストングテープにおける水硬化性イソシアネート官能性プレポリマーの使用を開示している。貯蔵袋から

である、特許請求の範囲第9項記載の物品。

16 添加物が、少なくとも約50センチストークスの粘性をもつポリシロキサンである、特許請求の範囲第9項記載の物品。

17 添加物がポリジメチルシロキサンである、特許請求の範囲第9項記載の物品。

18 潤滑材が、硬化性樹脂に共有結合で結合したポリエチレンオキシド基、およびポリシロキサンである添加物からなる、特許請求の範囲第3項記載の物品。

19 ポリエチレンオキシド基が室温で固体のエチレンオキシド/プロピレンオキシド共重合体から誘導される、特許請求の範囲第18項記載の物品。

20 イソシアネート官能性プレポリマーが芳香族ポリイソシアネート、および何ポリジメチルシロキサンからなる添加物を樹脂被覆シートの少なくとも片面に沈着させたポリプロピレンオキシドおよびポリエチレンオキシドの共重合体からなるポリエーテルポリオール混合物から誘導される、特許請求の範囲第19項記載の物品。

キャストング材料を取り出した後は、とりわけプレポリマーの硬化を開始させるために用いる水にさらした後は、硬化するまでこれら樹脂はきわめて粘着性である。この粘着性のために、ギプス適用者が着用している保護手袋に樹脂が粘着する傾向があるので、患者の手足にギプスを成形することが困難になる。例えば、ロールを包んだ後、しかしそれが固まる前は、ギプスを手足によく合うように成形するためある作業時間が必要である。これは手袋をはめた手でギプスを平らに伸ばし、それが固くなるまでギプスをある点に保持することにより達成される。粘着性樹脂で被覆したテープのロールを用いる場合には、ギプスの成形が困難である。この困難の理由は、手袋が樹脂に粘着し、ギプスを平らに伸ばしそれを形づくることを試みる場合に、テープの層が互に引き離されるのでそのギプスの部分も再び作り直す必要があるということである。

現在、商業的に入手できる、あらゆる硬化性樹脂被覆整形外科用キャストング材料は、上記の問

通をかかえていると考えられる。

米国特許第 3,089,486 号明細書 (Pike) は、メタクリレート重合体で補強した固定用整形外科構造物の形成に剥離剤としてミツロウの使用を開示している。

米国特許第 4,100,122 号明細書 (Kent) は、製造中の組成物の流れ特性を改善するためトランスポリイソプレンとガラス繊維との混合物に結晶性ワックスを添加すること、およびこのような組成物の成形可能整形外科用品における使用を開示している。

米国特許第 3,043,298 号明細書 (Brickman 等) は、整形外科用ギプスとして使用される焼きセッコウ帯に、適用直前に水でぬらしたとき焼きセッコウにクリーム様のコンシステンシーあるいはテクスチャーを与えるヒドロキシプロピルメチルセルロースを添加することを開示している。

米国特許第 3,763,858 号明細書 (Buese) は、外科用、医用、あるいは整形外科用巻包材として有用な複合材料を開示しており、該材料は窒

素、またはシリカの使用を開示している。

米国特許第 <sup>4,454,873</sup>~~4,456,873~~ 号明細書 (Laufenburg 等) は、熱可塑性材料、およびロールの形にあるときそして患者の手足または身体の部分に巻く前に熱水中に浸したとき、キャスティング材料の腐蝕回旋の接着を防止するため、塊化防止剤として前記材料に適用されたある量のポリエチレンオキシドを有する整形外科用ギプス材料を開示している。ポリエチレンオキシドは、ギプス材料の外面上の被覆物の形にあつてもよく、またはギプス材料の樹脂中にあつてもよい。この特許明細書は、キャスティング材料を熱水から取り出したときポリエチレンオキシドの全部ではないにしても大部分はキャスティング材料から取り除かれること、および粘着を減らすために樹脂へタルクを添加できることを暗示している。

英国特許第 2,092,606 号明細書 (Potter 等) は、2 の反応官能性をもつイソシアネート末端プレポリマーを有するたわみ性繊維からなる水硬化性固定包帯を開示しており、該包帯はプレポリマ

ーまたは高温で中程度の圧力をかけることにより他の面またはそれ自身に接着するか、合体し、そしてこのような圧力をかけるまでは触れても殆ど粘着しない。この複合材料は、たわみ性のある開放細胞状弾力性重合体保護被覆物を接着した固着性芯材からなり、そしてこの芯材は使用条件で保護被覆物の細胞を通つてひろがり、そして中程度の圧力がかけられたときその外面で利用できるようになる程十分な軟かさをもつ。

米国特許第 3,630,194 号明細書 (Boardman) は、シアセトンアクリルアミドおよびイソプロピルジアクリルアミドおよびその混合物からなる群から選ばれる固体水溶性ビニル単量体を支えるたわみ性担体からなる整形外科用包帯を開示している。この包帯は、ビニル単量体の重合を開始させる触媒の存在下に水に浸け、そして固定しようとする身体部分を包むことにより使用準備をする。前記特許明細書は、包帯の粘着性を減らしかつ硬化中の温度上昇を和らげるために無機充てん材、例えば硫酸カルシウム、炭酸カルシウム、ベント

ーが水吸収性インシアネート末端プレポリマーであり、触媒は水溶性であるがプレポリマー中には不溶であり、そしてプレポリマーはエチレンオキシド付加物から誘導されることを特徴としている。該特許願は触媒がなるべく水中でアルカリ性反応を示す無機材料、好ましくは炭酸塩または重炭酸塩であるのがよいことを開示している。

水、ソルビトール、鉱油およびシリコン流体からなる手袋潤滑材は 3M Co., セントポールにより商品名 Cast Cream で販売されており、そしてこれには、ギプス材を適用する人の手袋に露出したキャスティング材料が接着するのを避けるため、ギプスを巻きつけた後、しかしギプスの成形前に、イソシアネート官能性プレポリマー被覆ギプスを適用する人の手袋に潤滑材を適用するよう指示が添えられている。

#### 発明の要約

本発明は、シート材料の主要面が約 1.2 未満の動摩擦係数を示す前潤滑した硬化性樹脂被覆シートからなる物品に関する。本物品は被覆シートの

主表面に潤滑材を与えることにより製造され、そして前記潤滑材は、

ⅴ) 硬化性樹脂に共有結合で結合した親水性、あるいは

ⅵ) 硬化性樹脂と融和しない添加物、あるいは

ⅶ) ⅴ)とⅵ)の組み合わせ

からなり、また前記潤滑材はシート材料の動摩擦係数が約1.2未満となるような量で存在する。添加潤滑材はなるべく、

ⅰ) 界面活性剤、

ⅱ) 多数の親水性を含有する重合体、

ⅲ) ポリシロキサン、および

ⅳ) ⅰ)、ⅱ)、およびⅲ)のいずれかの混合物

からなる群から選ばれるのがよい。

後述するように、シート表面が示す粘着性は表面の動摩擦係数と相関するので、従って粘着性の減少は動摩擦係数の低下を起こす。

本発明はまた前記物品の製造法に関する。更に詳しく言えば、本発明は、硬化性樹脂と融和しない添加物からなる潤滑組成物の層を硬化性樹脂で

してこれがシート材料の主表面の動摩擦係数を約1.2未満に減少させるのに十分な量で存在する硬化性樹脂でシートを被覆することからなる。

本発明に係る前記潤滑シートは重合体の硬化前および(または)硬化中低い粘着性を示し、しかも巻きつけられた層の申し分ない強さと滑層を示すヤブスを形成する。本明細書中で使用する前記潤滑シートは、整形外科用包帯として使用する場合を含めて基材の周りにシートを巻きつける前に被覆シートの表面に潤滑材を有するシートである。

#### 発明の詳細な記述

本発明の具体例は三つの部類の一つ以上に分類できる。一つの部類においては、潤滑材が硬化性樹脂と化学的に反応しない添加物、例えば後述するようなポリジアルキルシロキサンあるいはアルキルイオン性界面活性剤である。第二の部類においては、添加物は潤滑材の量の少なくとも一部分が樹脂に化学的に結合するようになる程樹脂と反応する、例えばヒドロキシル官能性界面活性剤である。第三の部類においては、潤滑材は樹脂に共

被覆したシートの一つ以上の主表面上に沈着させることからなる硬化性樹脂被覆シートの表面の粘着性を減らす方法に関し、該潤滑組成物はシート主表面の動摩擦係数を約1.2未満に減らすのに十分な量で存在し、そして前記層は前記シートを基材周りに巻き前に沈着させる。層は吹付け、ロール被覆、または潤滑材を含む組成物中にシートを浸ける(例えば、水と相溶性の潤滑材を硬化を行なうためにシートを浸ける水へ添加できる)ことによりシート面上に沈着させることができる。

本発明はまた硬化性樹脂で被覆され粘着性の低下したシートの製造法に関し、本法は

ⅴ) 硬化性樹脂、および

ⅵ) 硬化性液体樹脂と融和しない添加物

からなる混合物でシートを被覆することからなり、添加物の量はシートの主表面の動摩擦係数を約1.2未満に減らすのに十分とする。

本発明はまた硬化性樹脂で被覆され粘着性の低下したシートの製造法に関し、本法は硬化性液体樹脂が共有結合で結合した親水性基を含有し、そ

有結合で結合した親水性基からなる。更に、これらの部類は、本発明の一つの具体例が三つすべての部類からの潤滑材、即ち組み合わせ潤滑材からなりうるという点で相互に排他的でない。事実、本発明の最良の様式は組み合わせ潤滑材である。

反応性潤滑材添加物は、1)これらの固有の反応性、例えば第一級ヒドロキシル添加物潤滑材は第二級ヒドロキシル潤滑材より早く反応しうる、2)反応性添加物の添加から水に曝露することによる硬化開始までの時間の長さ、例えばこの時間が長い程、プレポリマーと反応してこれに化学的に結合するようになる反応性潤滑材の量が多い、そして3)硬化性樹脂被覆シート上に沈着させる反応性潤滑材添加物の場合に、反応潤滑材と硬化性樹脂との混合速度が大である程樹脂と反応する潤滑材の量が多いということに基づいて、これらが樹脂と反応する程度に変動があるであろう。

これら種々な因子の故に、与えられた仕方で一定時間に適用される与えられた反応性潤滑材添加物がどの程度樹脂に化学的に結合するかを正確に

決定することは不便である。従つて、下記の開示は、反応性潤滑材添加物が、実際に樹脂に化学的に結合する度合の問題を扱わないことにする。更にまた、与えられた反応性潤滑材添加物が樹脂に化学的に結合する度合の決定は、粘着性を減らすことへの潤滑材の効用に関する限り不必要であるので、非反応性および反応性潤滑材添加物の区別は下に示さないことにする。即ち、非反応性および反応性潤滑材添加物を、下記のセクションIに開示した結合性潤滑材とは別にして、セクションIIに一括に示すことにする。

潤滑材としてポリシロキサンを用いる本発明の具体例は、プレポリマーを水に暴露する前後の両方で粘着性の減少を示す。

本発明物品の動摩擦係数は、一般に約0.2から約1.2にわたり、更に好ましくは約0.75未満、そして最も好ましくは約0.4未満にわたる。

本発明の一つの要素は、樹脂をシート上で硬化させたときシートを補強するように硬化性樹脂を被覆できる半剛性あるいはたわみ性のシートであ

言うまでもなく、樹脂は硬化中に患者またはギプスを適用する技術者いすれかに対し有害となる有害蒸気を有意な量で放出しないという意味で、そしてまた化学的刺激あるいは硬化中過度の熱の発生のいずれかによる皮膚刺激を起こさないという意味で無毒でなければならない。更にまた、樹脂はいつたん適用したならばギプスの迅速硬化を保証するよう十分に硬化剤と反応性でなければならないが、しかしギプスを適用し形づくるのに十分な作業時間を許さない程非常に反応性であつてもならない。最初、キャスト材料は柔軟で形づくりやすくなければならず、それ自身に接着すべきである。次に、ギプスの適用が完了してから短時間のうちに剛くあるいは少なくとも半剛性になり、そして着用者の活動によりギプスが受ける荷重と応力を支えるほど強くならなければならない。従つて、材料は何分かのうちに流体様状態から固体状態へと状態変化を受けなければならない。

特に適当な樹脂は水で硬化するものである。この分野で公知の水硬化性樹脂の幾つかの部類、例

る。シートはなるべくシートが少なくとも部分的に樹脂で含浸されるように多孔質であるのがよい。適当なシートの例は、天然または合成繊維からなる不織地、織地、またはニット地である。特に適当なシートは、ガラス繊維ニット地であり、この型のとりわけ好ましいシートは米国特許願運送第668,881号明細書(1984年11月6日出願)に開示されているように、伸張性のある熱硬化地である。

本発明に有用な硬化性樹脂はシート材料を被覆するために使用でき、次にシート材料を補強するため硬化できる樹脂である。この樹脂は架橋熱硬化状態に硬化しうる。特に適当な硬化性樹脂は流体、即ち約5,000センチボイズから約500,000センチボイズ、なるべくは約10,000センチボイズから約100,000センチボイズの粘度をもつ組成物である。

本発明に係るキャスト材料に使われる樹脂は、なるべくは整形外科用ギプスの機能的要件を満足する硬化性樹脂がよい。

例えばポリウレタン、シアノアクリレートエステル、および水分に敏感な触媒と合わせたとき、末端のところがトリアルコキシ-またはトリハローシラン基で終るエポキシ樹脂およびプレポリマーが適当である。例えば、米国特許第3,932,526号明細書は1-1-ビス(ペルフルオロメチルスルホニル)-2-アリアルエチレンが痕跡の水分を含むエポキシ樹脂を重合させることを開示している。

水硬化性である樹脂以外の樹脂系を使用してもよいが、整形外科用キャスト材料の硬化を活性化するための水の使用は最も便利で、安全で、かつ整形外科医および医師のキャスト担当者にとつてよく知られている。キャスト材料の動摩擦係数に関してここに開示された原理は、二官能性アクリレートまたはメタクリレート、例えばグリシジルメタクリレートとビスフェノールA(4,4'-イソプロピリデンジフェノール)の縮合から誘導されるビス-メタクリレートエステルで包帯を含浸するという米国特許第3,908,644

号明細書記載のような樹脂系に当てはまる。この樹脂は第三級アミンと有機過酸化物の溶液で濡らすと硬化する。また水が触媒を含むこともできる。例えば、米国特許第 3,630,194 号明細書は、酸化剤および還元剤の水溶液（この分野でレッドックス開始剤系として知られる）中に包帯を浸すことにより重合を開始させる、アクリルアミド単量体で含浸した整形外科テープを提出している。このような包帯の強さ、剛さ、および硬化速度は開示された因子に左右される。

また、例えば米国特許第 4,131,114 号明細書記載の樹脂のような、ポリイソシアネートおよびポリオールとの反応により硬化させたウレタン樹脂も適当である。

本発明に使用するのに特に適当な樹脂は、水硬化性、イソシアネート官能性プレポリマーである。この型の適当な系は、例えば米国特許第 4,411,262 号および第 4,502,479 号明細書に開示されている。下記の開示は主として水硬化性、イソシアネート官能性プレポリマーを硬化性樹脂として使

から商品名 Niox<sup>TM</sup> PPG で、また BASF Wyandotte から商品名 Pluracol<sup>TM</sup> で入手できる）、ポリテトラメチレンエーテルグリコール（Quaker Oats Co. から Polymeg<sup>TM</sup> として入手できる）、ポリカプロラクトンジオール（Union Carbide からポリオールの Niox<sup>TM</sup> PCP シリーズとして）、およびポリエステルポリオール（Ruco ディビジョン、Hooker Chemicals Co. から入手できる Rucoflex<sup>TM</sup> ポリオールのような、ジカルボン酸およびジオールのエステル化から得られるヒドロキシル末端ポリエステル）が包含される。高分子量ポリオールを用いることにより、硬化樹脂の剛さを減らすことができる。

本発明に係るキャストング材料に役立つ樹脂の一例は、Upjohn Company から入手できる Isonate<sup>TM</sup> 143 L として知られるイソシアネート（約 73% の MDI を含む混合物）および Union Carbide から Niox<sup>TM</sup> PPG 725 として入手できるポリプロピレンオキシドポリオールを使用する。材料の保存寿命を長引かせるため、0.01 から 1.0 重量%

用する本発明の特に適当な具体例に関する。

樹脂をイソシアネートとポリオールの反応により生じたポリイソシアネートプレポリマーとして被覆物上に被覆するのがよい。トルエンジイソシアネート（TDI）といった揮発性物質よりもむしろジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）のような低揮発性を有するイソシアネートを使用するのがよい。適当なイソシアネートには、2,4-トルエンジイソシアネート、2,6-トルエンジイソシアネート、これら異性体の混合物、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、これら異性体と可能な少量の 2,2'-ジフェニルメタンジイソシアネートとの混合物（市販ジフェニルメタンジイソシアネートの典型）、および芳香族ポリイソシアネートおよびそれらの混合物、例えばアニリンとホルムアルデヒドの縮合生成物のホスゲン化から誘導されたものが包含される。プレポリマー系に使用するための典型的ポリオールにはポリプロピレンエーテルグリコール（Union Carbide

の塩化ベンザイルまたは他の適当な安定剤を含めるのがよい。

水硬化剤にいつたん希薄した樹脂の反応性は適切な触媒の使用により調節できる。反応性は(1)硬いフィルムが樹脂表面上に急速に生成して樹脂の大部分へのそれ以上の水の浸透を防げる、あるいは(2)適用および形づけが終る前にゲルスが剛くなる、程大であつてはならない。米国特許願連続第 号明細書（Attorney 登録第 40876 USA 2 A）（本明細書と同じ日付で出願）に記載のようにつくられる 4-[2-[1-メチル-2-(4-メルホリニル)エトキシ]エチル]-メルホリン（MEMPE）を約 0.05 から約 5 重量%の濃度で用いて好結果を得た。前記特許願の開示は参考としてここに収入れている。

樹脂の泡立ちは、ゲルスの多孔性と全体を通じての強さを減少させるので最小にすべきである。水がイソシアネート基と反応すると二酸化炭素が放出されるので泡立ちが起こる。泡立ちを最小にする一つの方法は、プレポリマー中のイソシアネ

ート基の濃度を減らすことである。しかし、反応性、加工性、および究極の強さを得るには、十分な濃度のイソシアネート基が必要である。低い樹脂含量においては泡立ちが少ないが、強さおよびはがれにくさといった望ましいギプス特性を得るには十分な樹脂含量が要求される。泡立ちを最小にする最も満足すべき方法は、樹脂へ泡抑制剤、例えばシリコン Antifoam A (Dow Corning)、DB-100 シリコン液体 (Dow Corning) を添加することである。Dow Corning DB-100 のようなシリコン液を約 0.05 から 1.0 重量% の濃度で使用するのが特に好ましい。

本明細書中で用いた水硬化性イソシアネート官能性プレポリマーはポリイソシアネート、なるべくは芳香族、および反応性水素化合物またはオリゴマーから誘導されるプレポリマーをいう。プレポリマーは水、例えば水蒸気、あるいは好ましくは液体の水に暴露したとき硬化するのに十分なイソシアネート官能性をもつ。

#### 1. 結合型潤滑材

ができる。

第二の方法は親水基を含む単量体を重合させて硬化性樹脂をつくるものである。例えば、特に適当な樹脂はイソシアネート官能性プレポリマー、即ち少なくとも一部は、活性水素化合物あるいはオリゴマーとイソシアネート官能性化合物あるいはオリゴマーとの反応生成物であり、そしてこの場合、反応体の少なくとも一つは、反応生成物が、水と接触したときプレポリマーに固着摩擦係数を与えるのに十分な親水性を保有するように少なくとも一つの親水基を含有する。特に適当なプレポリマーはエチレンオキシドから誘導される反環単位を有する親水基を含有するヒドロキシル官能性オリゴマーからつくられる。

多くの親水性官能基プレポリマーが、本発明の範囲内の成形可能整形外科用キャスト材料の製造に適している。特に適当なイソシアネート官能性プレポリマーは、ポリイソシアネート化合物またはオリゴマー、例えばジフェニルメタンジイソシアネート (MDI)、を下記の化合物、

本発明の一面は、一つ以上の親水基が樹脂に化学的に結合した硬化性樹脂で被覆したシート、例えばスクリーンである。この整形外科用キャスト材料を水と接触させると、親水基は樹脂を滑りやすくする。これにより、ギプスを適用する人の手袋をはめた手にキャスト材料が粘着することなく、最も効果のある適合を得るためにギプスを容易に適用し成形することが可能になる。上記のように、もしキャスト材料が粘着性であれば、ギプスの適用と成形が困難になるので、このことは有利である。更に、親水基は硬化性樹脂に化学的に結合しているもので、硬化後水との接触によりこれら基が溶け出すことはあり得ない。従って、皮膚刺激の可能性が減る。

結合親水基を含む硬化性樹脂は、種々な方法により製造できる。一つの方法は硬化性樹脂中に親水基を導入することに関する。例えば、芳香族イソシアネート官能性プレポリマーをスルホン酸またはその誘導体でスルホン化してスルホン化されたイソシアネート官能性プレポリマーを得ること

- 1) 硫酸化またはスルホン化ポリエステルまたはポリエーテルのアルカリ金属塩、
- 2) ポリエステルまたはポリエーテルから誘導されるカルバメート含有第四級アンモニウム塩、
- 3) ホスホン化またはリン酸化ポリエステルまたはポリエーテルのアルカリ金属塩、
- 4) ポリエチレンオキシド

から選ばれる基を含有する活性水素化合物またはオリゴマーと反応させることによりつくられる。

イソシアネート官能性プレポリマー被覆シートの硬化は一般にシートを水に浸漬することにより開始される。従って、水硬化性イソシアネート官能性プレポリマーの親水性は樹脂組成物が水に非常によく分散しうる程大であつてはならず、これはシートを浸す水浴中に樹脂組成物が浸出するかもしれない。それ故にプレポリマーの親水性はプレポリマーが室温で水に全くではないにしてもはつきりわかる、分散しないようではなければならない。はつきりわかる程分散しないとは、硬化性樹



脂被覆シート水に浸け、浸けたまま数回押つたとき、少なくとも約70%、一層好ましくは少なくとも約85%、そして最も好ましくは少なくとも約95重量%の樹脂組成物がシート上に留まることをいう。更に、硬化樹脂中に留まるあるいは吸収された水は、硬化樹脂の剛さに悪影響を及ぼし、それ故にその耐れ強さを低下させるかもしれない。従つて、硬化樹脂の親水性官能基は過剰量の水が硬化樹脂中に留まるか、吸収されることがないように調節すべきである。樹脂組成物の親水性は、反応体がはつきり認められる程水に分散しないよう十分に低親水性の官能基を有するプレポリマー形成反応体を選ぶか、あるいははつきり認められる程は水に分散しない反応体の量と比べて少ない量の分散性反応体を用いることにより調節できる。例えば、芳香族イソシアネート、例えば2,2-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)と親水基としてポリエチレンオキシドだけを有する1種以上のポリエーテルポリオールとの混合物からプレポリマーをつくる場合、プレポリマーの重量

物をキャスト材料の表面に沈着させる。添加物はなるべくキャスト材料の表面にその包装に先立ち被覆するのがよいが、キャスト材料の巻きつけ直前に適用してもよい。特に、ある添加物は、プレポリマーの硬化を活性化するためにキャスト材料を浸す水浴に、キャスト材料の表面上に潤滑材の望む量を沈着させるのに十分な量で添加できる。

添加型潤滑材は本明細書中で次のように説明することにする。

#### A. ポリシロキサン

#### B. 親水基含有界面活性剤および重合体

##### 1. イオン性アルキル、アリアル、アルアルキル界面活性剤

##### 2. ポリエトキシル化界面活性剤

###### a. ポリエトキシル化アルコール

###### b. プロピレンオキシドおよびエチレンオキシドのプロック共重合体

##### 3. ポリエトキシル化アルコールのイオン性誘導体

パーセントで表わしたポリエチレンオキシドの量は、約15パーセント未満、なるべくは約10パーセント未満、最も好ましくは6パーセント未満、例えば3~4パーセントとすべきである。

例1~6は結合型潤滑材の具体例を示す。

#### 1. 添加型潤滑材

本発明のもう一つの面における潤滑材は添加物である。この添加物はそれが硬化性樹脂の表面上にせん断層を形成するように硬化性樹脂と不融和性である。従つて、本明細書中で使用する「不融和」という用語は、硬化性樹脂の表面上にせん断層を形成する組成物の能力を意味する。若干の添加物、例えば、イオン性アルキル界面活性剤は、水で濡らしたときせん断層を形成する。これら添加物は樹脂をシートに適用する前に樹脂と混合できるが、なるべくは硬化性樹脂被覆シートの表面上に、硬化中被覆シートの動摩擦係数を減少させるのに十分な量で沈着させるのがよい。被覆層部周りを巻く前に動摩擦係数を望む水準に減少させるのに必要な量を沈着させる何等かの仕方では添加

#### A. ポリシロキサン

疎水性材料の二つの部類を最初潤滑材として評価した：有機ベース油類およびワックス類およびシリコンベース流体。評価されたこれら材料のうち樹脂と本質的に混和しない化合物だけが数日より長く保存した後潤滑感触を維持した。とうもろこし油、鉱油、および炭化水素、例えばヘキサデカンおよびモーター油は、キャスト材料を患者に容易に適用し成形できるようにする非粘着性のかつ滑り易い感じさえある表面を与えた。平均して、これら材料により誘発された滑りやすい効果は、明らかに潤滑材が樹脂中に溶け込むために僅か1日から1週間持続しただけであつた。ラノリンのような化合物は、融解状態で被覆テープの表面に適用した場合、長時間にわたつて樹脂表面に留まり、樹脂の粘着性を減少させたが、またキャスト材料の積層を減少させることによりギプスに悪影響を及ぼした。

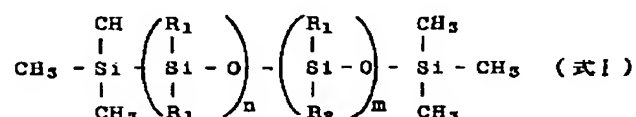
上記材料とは異なり、シリコンベース流体は樹脂の粘着性を劇的に減少させ、そして意外にも



ヤプスの他の特性に影響せず、高温においても樹脂表面に留まりかつ滑りやすいままであつた。

従つて、本発明のこの面は、硬化性液体樹脂被覆キャストゲートの粘着性を減らすため、皮膚に対し一般に無刺激性である潤滑用シリコン流体の使用に關する。これら流体は、なるべく両主要面に  $0.9 \sim 9.0 \text{ g/m}^2$  で適用するのがよく、その結果患者の手足に適用および成形の容易なキャストゲートが得られる。上記のシリコン流体はヤプスの物理的性質に悪影響を及ぼさず、そして多くは皮膚上の使用に安全である。

特定のには、次のシリコンベース化合物の使用が企図されている：

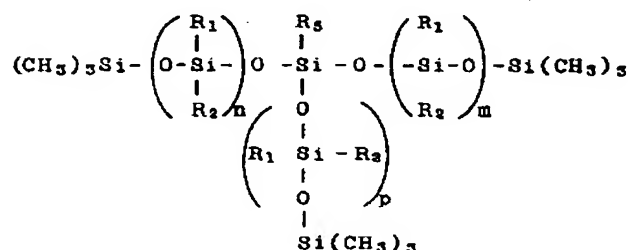


$\text{R}_1$  および  $\text{R}_2$  はそれぞれ任意に置換されたアルキル、任意に置換されたアリール、任意に置換されたアルアルキル、不飽和アルキル、アルコキシカ

ルから選ばれ、 $m$  および  $n$  は整数で、その合計は粘度が  $50 \sim 10,000$  センテストークスの範囲にあるようにする) を有する。

この値は現在入手できる化合物を反映している。

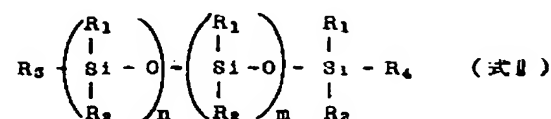
最後に、ポリシロキサンはまた次のように第三級構造のものもよい：



式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$  は上に示した通りで、なるべくハメチルであり、 $\text{R}_5$  は任意に置換されたアルキル、任意に置換されたアリール、任意に置換されたアルアルキルから選ばれる。このような第三級シロキサン構造もまた構造Bのそのように非シロキサン部分で終ることに注目すべきであり、 $m$ 、 $n$ 、および  $p$  は整数で、その合計は粘度が  $25 \sim 10,000$

ら独立的に測られるアルキル ( $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ ) であるが、ただし  $\text{R}_1$  と  $\text{R}_2$  はシリコン化合物の樹脂中への溶解を防止するためにまた  $n$  と比較して十分短い鎖長であることを条件とし、 $m$  および  $n$  は整数で、その合計は約  $15 \sim 800$  にわたる。この値は  $\text{R}_1$  および  $\text{R}_2$  の正確な性質に依存し、示した範囲は現行の市販化合物を反映している。

他方、ポリシロキサンは非シロキサン部分で終つてもよい。このようなポリシロキサンは下記の構造：



(式中、 $\text{R}_1$  と  $\text{R}_2$  は上記の通りで、なるべくハメチルがよく、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$  はアミノアルキルジメチルシリル、ヒドロキシアルキルジメチルシリル、ポリエチレンオキシドジメチルシリル、カルボキシアルキルジメチルシリル、クロロメチルジメチルシリル、メタクリルオキシアルキルジメチルシリ

センテストークスの範囲にあるのに十分とする。

上記の修飾シリコンの若干の例には次のものが含まれる：アミノプロピルジメチル末端ポリジメチルシロキサン、エチレン-ジメチルシロキサンオキシド ABA ブロック共重合体 (約  $1 \sim 20\%$  ポリオキシエチレン)、ジメチルシロキサン-ビニルメチルシロキサン共重合体、分枝点にフエニルスルホネートまたはカルボキシプロピル官能基をもつ第三級構造をしたポリジメチルシロキサン、メチルデシルアリールオキシメチルシロキサン共重合体、ポリメチル-3,3,3-トリフルオロプロピルシロキサン、ジメチルジフエニルシロキサン共重合体ポリ(アセトキシプロピル)メチルシロキサン、ポリビス(シアノプロピル)シロキサン、ポリジエトキシシロキサン、ポリジエチルシロキサン、およびポリ(クロロフエニル)-メチルシロキサンが含まれる。

特に適当なポリシロキサンは  $50 \sim 500$  センテストークス (CS) にわたる粘度の市販ポリジメチルシロキサンで、このものはキャストゲート

に 0.9 から 9.0 g/m<sup>2</sup>、なるべくは 1.8 から 5.4 g/m<sup>2</sup> キャスティングテープロールで適用される。350 センチストークスまでの高粘性流体は溜りやすい感触を達成するために単位長さ当たり少ない材料で済む傾向がある。350 から 500 センチストークスの粘度増加に有意な利点は明らかでない。これら流体にイオン性および非イオン性両方の界面活性剤も添加された。あらゆる場合に、粘着性が減少し劇的に改善された成形能を示すキャストテープが、ギプスの強さまたは横断に悪影響を及ぼすことなく生じた。

凝固時の動摩擦係数を更に減少させるため、イオン性および非イオン性界面活性剤をシリコーン流体に添加できる。これらには、ジオクチルスルホクシネート (Aerosol OT)、非イオンポリエトキシル化室温ろう状界面活性剤、例えば Brij<sup>TM</sup>、Tergitol<sup>TM</sup>、Ethospers<sup>TM</sup>、Generol<sup>TM</sup>、および Pluronic<sup>TM</sup> が含まれる。更に、重合体のクレー型水活性化材料も、キャストテープの滑りやすい感触を高めるためにシリコーン流体に添

これらに限定はしない。

親水基を含有する特に適当な界面活性剤および重合体を下記のセクション 1~3 で述べる。

#### 1. イオン性アルカル、アリアルまたはアルアルカル界面活性剤

本発明のこの面は、整形外科用キャストテープに使用する重合体に添加してこれらを非粘着性にする個々の潤滑材の使用に関する。これらの具体例において、潤滑材はイオン性アルカル、イオン性アリアル、またはイオン性アルアルカル化合物からなる。アルカル化合物は一般に 1 分子当たり約 8 個より多い連続メチレン単位を含み、このものは化合物に脂肪性を付与する。イオン性アルカル化合物は陰イオン性、陽イオン性または双性イオン性でよく、例えば硫酸ヘキサデシルナトリウムおよび臭化セチルトリメチルアンモニウム、およびレシチン誘導体でよい。アリアルおよびアルアルカルイオン性化合物の例は、それぞれナフタレンスルホネートおよびアルカルベンゼンスルホネートである。実証上、イオン性化合物は、処

加された。これらの材料にはポリアクリルアミド、ベントナイト、および Keloid<sup>TM</sup> 0 が包含される。

本発明に係るポリシロキサン具体例の例を例 7~例 14 に示す。

#### B. 親水基含有界面活性剤および重合体

本発明のもう一つの面は、整形外科用ギプスに用いるキャストテープの修飾であり、このものは組成物に親水性官能基を含有する界面活性剤または重合体を添加することにより、テープの被覆ロールを、水に浸漬後非粘着性とする。

示唆して来たように、本質的に親水基からなる種々な重合体材料が潤滑材としての使用に適している。このような重合体の例には、エチレン性不飽和単量体、例えばアクリルアミド、ビニルピロリドン、酢酸ビニル、およびその重合性加水分解誘導体、ヒドロキシおよびアミノ官能性低級アルキルアクリレート、例えば 2-ヒドロキシエチルアクリレート、およびイオン種を含む種々な特殊単量体を基体とする水溶性重合体が含まれるが、

方中のイソシアネート官能性プレポリマーに、全体の約 1.0% から約 5.0 重量% の濃度で添加できる。硬化性樹脂を標準の仕方ですりつぶしに被覆しテープロールを得る。別法として、またなるべくは、硬化性樹脂被覆シートの表面にイオン性化合物を沈着させる。

水に浸けたとき、テープは急速に非常に滑りやすくなる。ロールは容易に巻き戻され手袋に粘着しない。ロールを手足の周りに巻きつけた後、ギプスの成形は樹脂の非粘着性のため容易になる。ギプスをその全長にわたってこすつても手袋に粘着せず、テープの層は互に離れない。この前潤滑樹脂は巻きセツコウ包帯の取扱い性に非常に近い。

要約すると、整形外科用キャストテープに用いるイソシアネート官能性プレポリマーにイオン性化合物の界面活性剤を添加した結果、水に浸漬後非粘着性となるテープを生ずる。このことは、生じた被覆材料がその適用と取扱いの容易さにおいて巻きセツコウ包帯の性質と似ているという点で有利である。ロールはたやすくほどけ、ギプス

の成形が促進される。滑り易さにも拘らず、テープ層は互によく積層する。

## 2. ポリオキシエチル化界面活性剤

本発明のこの面は、硬化性液体樹脂被覆キャスト材料の表面に適用するかあるいは樹脂中に添加したとき、滑りやすく、そして患者の手足に成形容易なキャスト製品を生ずるポリオキシエチル化界面活性剤の使用に関する。これら材料は比較的高分子量であり、一般に室温でろう状である。その上、これら材料の皮膚透過性および一般的毒性は非常に低いので、これらは整形外科用包帯への添加によく適している。これら化合物は、乾燥時に非粘着性で湿潤時に非常に滑りやすいキャスト材料をつくるために、上記のシリコンと一緒に合わせることができる。その上、これら化合物はプレポリマーを硬化させるために硬水を使用するときでも潤滑材として活性がある。

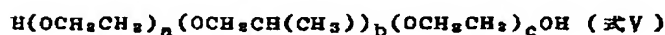
下記材料の化学的部類は、前記のようにキャストテープの表面に適用したとき、望む非粘着性のあるいは滑りやすいキャスト材料を生ず

どが包含される。

室温で固体のこの部類の化合物のみが、整形外科用包帯としての使用に商業上容認しうる保存寿命を有する滑りやすいキャスト材料を製造するのに有効であろうと考えられる。

## b. プロピレンオキシドとエチレンオキシドのブロック共重合体

この部類の化合物の一般構造は次式：



(式中、 $a$  および  $c$  は独立的に約 3 ~ 150 であり、そして

$b$  は生ずる化合物の HLB が約 11 より大となるように 0 から約 150 までに変る)

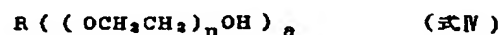
により表わすことができる。

表面に適用された高分子量ポリエチレンオキシド (Union Carbide から Carbowax<sup>TM</sup> として入手可) は非粘着性のキャスト材料を生成しないが、しかし該材料は上記 2 a および b で述べた同

ることがわかった。

## a. ポリエトキシル化脂肪アルコール類

この化合物群の一般構造式は次のもの：



[ 式中、R は  $a$  の官能性をもつ基で、任意にハロゲン化された飽和または不飽和アルキル基 (例えば、鎖長  $\text{C}_8 \sim \text{C}_{20}$ )、アリール基、例えばアルキルフェニル、またはポリ脂環式基 (例えば、ステロール誘導体) であり；  
 $n$  は 3 ~ 200、なるべくは約 20 から約 100 の整数であり；そして  
 $a$  は 2 から約 10 である ]

により表わされる。

親水基 - 親油基均衡 (HLB) は 11 より大であり、一層好ましくは 15 より大がよい。これら化合物の例には、後述するように、Brij<sup>TM</sup> シリーズ、Tergitol<sup>TM</sup> 15 - 8 シリーズ、Generol<sup>TM</sup> 122 E シリーズ、Ethospense<sup>TM</sup> シリーズ、な

る分子量の重合体材料のそれほどは滑りやうくないことがわかった。

多くの界面活性剤、洗浄剤、および乳化剤が滑剤として有用かもしれないが、イソシアネート官能性プレポリマーに関して使用することには不適當である。それは、これらが前記プレポリマーの保存寿命に悪影響を及ぼし、そして医療用に対して一層重要なことは皮膚に有害だからである。非イオン性界面活性剤、特にここに記載された高分子量のものは、きわめて低い、あるいは検知できない皮膚透過性を有することが知られ、洗浄剤および他の一層毒性の大きい物質に対し皮膚透過性を減少させる手段として、化粧品および医薬品製剤への添加物としてしばしば報告されている。本発明に係る非イオン界面活性剤は、大部分は、皮膚刺激物でなく、これらを樹脂と反応させることのできる官能基を通常含有し、従つて直接あるいは長時間皮膚と接触する可能性を最小にする。

本発明に有用な界面活性剤は多くの供給者から市販されている。下記のものがあることが

示された。

ICI Americas Inc. :

Brij<sup>TM</sup> 58 - 20 モルポリオキシエチレンセ  
チルエーテル、

Brij<sup>TM</sup> 78 - 20 モルポリオキシエチレンス  
テアリルエーテル、

Brij<sup>TM</sup> 99 - 20 モルポリオキシエチレンオ  
レイルエーテル、

Brij<sup>TM</sup> 700 - 100 モルポリオキシエチレ  
ンステアリルエーテル；

Glyco Chemicals Inc. (ウィリアムズポート ペ  
ンシルバニア州) :

Ethospers<sup>TM</sup> C A - 20 - 20 モルポリオキ  
シエチレンステアリルエーテル、

Pegospers<sup>TM</sup> C O - 200 - 200 モルポリ  
オキシエチレンひまし油、

Henkel-Speciality Chemicals デイビジョン、チ  
ーネック、ニュージャージー州：

Generol<sup>TM</sup> 122 E - 16 - 16 モルポリエチ  
レングリコール大豆ステロール、

平均分子量 = 12,500、

Pluronic<sup>TM</sup> P 65 ポリエチレンオキシド末端  
ポリプロピレンオキシド、50 モル% EO、

平均分子量 = 3400。

これらの種の界面活性剤に対し他の供給者もある。  
乾燥および凝固時両方の非粘着感度を達成するた  
めに、これら界面活性剤を前述のシリコン流体  
と合わせるのが普通である。

### 3. ポリエトキシ化アルコールのイオン性誘導 体

本発明のこの面は、イソシアネート官能性プレ  
ポリマーキヤスティング樹脂の表面に適用したとき、  
キヤスティング材料の他の性質に有意に影響するこ  
となく効果的に粘着性を減少または除去するポリ  
エトキシ化アルコールのイオン性誘導体 (IPEA)  
の使用に關する。これはキヤスティングテープの適  
用の容易さならびに患者の手足への成形能を効果  
的に増大させる。この IPEA 部類の材料は幾つか  
の理由：即ち IPEA 類は皮膚透過性が非常に低い  
かあるいは全く無く、大抵の場合皮膚刺激もない；

Generol<sup>TM</sup> 122 E - 25 - 25 モルポリエチ  
レングリコール大豆ステロール、

Bumulgin<sup>TM</sup> B 2 - 脂肪アルコールポリグリコ  
ールエーテル；

Union Carbide :

Tergitol<sup>TM</sup> 15 - 8 - 40 - アルコキシ (C<sub>12</sub>  
~ C<sub>14</sub>) ポリエチレンオキシエタノール平均  
分子量 (分子量) 1960

Tergitol<sup>TM</sup> NP - 40 - ノニルフェノールポ  
リエチレングリコールエーテル平均分子量  
1980；

BASF Wyandotte :

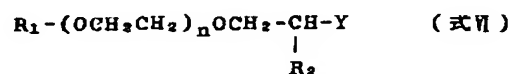
Pluronic<sup>TM</sup> P - 68 ポリエチレンオキシド末  
端ポリプロピレンオキシド、80 モル% EO、  
平均分子量 = 8350、

Pluronic<sup>TM</sup> P 108 ポリエチレンオキシド末  
端ポリプロピレンオキシド、80 モル% EO、  
平均分子量 = 14,500、

Pluronic<sup>TM</sup> P 127 ポリエチレンオキシド末  
端ポリプロピレンオキシド、70 モル% EO、

多くは殆どあるいは全く泡立ちを生じない； IPEA  
類は硬水（例えば、焼きセツコウヤプスに用いる  
水）中で活性であり；そして多くの場合 IPEA 界  
面活性剤はろう状で、それ故に融解状態でキヤス  
ティングテープの表面に適用しその後凝固させる  
ことができる、という理由で合成キヤスティング樹  
脂に有用である。この後者の性質は界面活性剤を  
それが最も活性なテープ表面に留まらせロールの  
巻戻しを容易にする。

特定のには、下記の界面活性剤構造が望む性質  
を生ずるであろう：



式中、R<sub>1</sub> は直鎖または分枝鎖炭化水素でよく、n  
は少なくとも3でよい。炭化水素の長さ  
は、エトキシ化非イオン第一級アルコ  
ールに11~35の範囲、一層好ましく  
は15~25の範囲内のHLBを与えるポ  
リエチレンオキシド鎖の長さと同値しな

ければならない。 $R_1$ は飽和または不飽和の任意にハロゲン化されたアルキル(なるべくは、 $C_1 \sim C_{30}$ 、一好ましくは $C_8 \sim C_{18}$ )、アリアルまたは任意に置換されたアリアル、アルアルキル(なるべくは $C_7 \sim C_{24}$ )から選ぶことができる。

$Y$ はアルコールの誘導体で、 $-OSO_3H$ 、 $-SO_3H$ 、 $-OPO_3H$ 、 $-PO_3H$ 、 $-N(R_1)_3^+$ から選ばれる基の有機または無機塩である。

$R_2$ は水素または $R_1$ と同じ基から選ばれる。

本明細書に記載されたIPEA量は0.5～7%にわたる濃度で直接樹脂に添加してもよいし、あるいはなるべくは0.45から6.3g/m<sup>2</sup>(なるべくは、0.9から3.6g/m<sup>2</sup>)の被覆物重量でテープ表面に適用してもよいことがわかった。高融点化合物は、噴霧できるようにシリコン、有機油、または適当な溶媒といった担体中に懸濁させることができる。滑りやすい膜を強めるため、

一般に修正することなく、相互に一層に使用する。例えば、下記例1に従い結合親水基をもつ硬化性液体樹脂で被覆したキャスティングテープを、例6～13によるポリシロキサン潤滑材で被覆して、例23におけるように、本発明に係る物品を得ることができる。

併合型潤滑材の一利点は、ポリシロキサンにより与えられる前層潤滑粘着性減少および水に暴露することにより硬化開始後の併合型潤滑材により与えられる大きい粘着性減少にある。

例

#### 合成キャスティングテープの摩擦係数測定試験

多くの材料の摩擦特性の測定は摩擦係数によりしばしば測られる。この型の測定は関心をもつ材料をそれ自身の上に、あるいは他の対象物上で滑らせる場合になされる。摩擦係数は摩擦特性を量的に表わすジメンションの無い用語であり、粗さ、粘着性、滑りやすさなどの変化する表面の間を区別しうる。本特許願においては、スクリーンを被覆する前のキャスティング樹脂に直接添加するか、あ

前述したもののようなシリコン流体または非イオンポリエトキシ化ワックスIPEAと共に使用できる。更にまた、他の界面活性剤(このものはIPEAのあるものより皮膚刺激性が大きくてもよい)を、その量を減らして添加し、皮膚生体融和性を弱めることなくキャスティング材料の滑りやすさを増すことができる。その上、殺菌性界面活性剤を添加して皮膚とギプスとの間の細菌を効果的に殺し衛生を良くすることもできる(例えば、塩化ベンザルコニウムまたはCetrimide B.P.)。

IPEA型界面活性剤は、Shell Chemical (Neodol<sup>TM</sup> 3Sおよび3A)、Henkel<sup>TM</sup> (Standopol シリーズ)、DuPont Zonyl<sup>TM</sup> UR (ポリフルオロ脂肪族エトキシ化ホスホネート)を含めて幾つかの化学供給者から市販されている。

#### Ⅱ. 併合型潤滑材

上記の通り、潤滑材はプレポリマーに結合した親水基と1種以上の併合型潤滑材の両方からなりうる。併合型潤滑材を得るのに用いる特定の手順および併合型潤滑材と共に用いる個々の手順を、

あるいは前被覆されたテープに適用される界面活性剤または他の界面活性物質により、多種多様の潤滑特性が生ずる。粘着、即ちこれら種々な材料の動摩擦係数を測る試験法が開発された。この試験法はASTM試験法D1894(「プラスチックフィルムおよびシートの静的および動的摩擦係数」)に基づいており、低い張力下の試験片の水平固定片と45°仕上げて研磨した200g/304ステンレス鋼そりとの間の動摩擦係数を測るものである。ASTM試験法D1894の手順と装置を修正して合成キャスティングテープのような比較的粗いそして弾力のある材料を収容できるようにした。この方法は、経験的データを生ずるが、これは殆どの場合、実際の使用特性と相関し、それにより、与えられたキャスティング材料の潤滑特性の定量的測定値を提供する。

本明細書中で使用する下記の用語は次の意味をもつ：

「動摩擦」——対象物の表面が他の対象物の表面上を滑るときに生ずる抵抗力あるいは反対する

力。

「動摩擦係数」- (KCOF) 動摩擦係数は接触する二面に垂直に働く力 (通常は重力) の比。このジメンションの無い語は二つの材料が相互に横切つて滑る相対的な困難さの尺度であり、即ち摩擦係数が高い程二つの材料が互いの上を滑ることが一層困難になる。本明細書中で用いる動摩擦係数は後述の試験により決定され、下式により計算される：

$$\text{動摩擦係数} = \frac{\text{そりを引くのに要する力 (g)}}{200 (g)}$$

### 試験法

#### 試料および材料の整調

試料整調 - 試験試料は試験に先立ち24時間以上21～25℃で整調しなければならない。

水整調 - 本試験に使用する水は22～24℃に整調した脱イオン水あるいは軟水でなければならない。各試料セット、即ち試料の各ロットに対して新鮮な水を使用せねばならない。

試験条件 - 試験は21～25℃、相対湿度45

×.953cm (.375") の抑えつけクランプを荷重滑車から7.62cm (3.0") に配置し試験片を定位に固定するようにした。ばねクランプに固定された一連のおもりは試験片を恒力下に保つように組み立てた。適切な重量は試料の幅で決定され、0.045kg/cm ( $\frac{1}{4}$  ポンド/インチ) とした。例えば、幅7.62cm (3") の試験片の場合には、1.65kg ( $\frac{3}{4}$  ポンド) のおもりを使用しなければならない。

C. 力測定装置 - 50ポンド荷重セル (インストロン組立て #A-30-39) を備え、インストロンマイクロコン II マイクロプロセッサモデル #MC4100 に連結したインストロンモデル #1122 テーブルトップ測定装置。

#### 装置の準備

1. 前記のように装置を組み立てる。

2. そりの駆動速度 (即ち、クロスヘッド速度) を127cm (50インチ) /分にセットする。

3. 500gのおもりを用いて50ポンド荷重セルを目盛定めする。

～55%の調節された温度および湿度環境中で行なわねばならない。

#### 装置

A. そり - 直径4.92cm (1.98") × 幅2.54cm (1.000") および高さ2.54cm (1.000") の304ステンレス鋼半円シリンダーで4-40 0.5" スレッドをもちその一端にインストロン部品 #T53-5 目ねじが締められている。材料は重量を200±0.5gに調節するようにそりの頂部に加えあるいは取り出される。そりの半径面は #4 仕上げに研磨されている。

B. 試験据え付け品 - インストロン摩擦係数備品 (カタログ #2810-005) をキヤスチング材料の試験に適応するように修正した。更に詳しく言えば、滑車組立てを2.54cm (1.000") 高くし、直径.953cm (0.375") × 13.34cm (5.25") の追加のTeflon™ 被覆黄銅引張り滑車を荷重滑車と向かい合わせて台の一端に固定し、滑車の一番上が台面内にあるように位置を定めた。更に、12.7cm (5") × .953cm (.375")

4. インストロンモデル #1122 測定装置の制御盤上に下記のセッティングを行なうべきである：

クロスヘッド速度 = 127cm (50インチ) /分

フルスケール荷重 = 0～500g

チャート速度 = 12.7cm (5インチ) /分、自動

荷重セルフフィルター = 入

極性 = 上げる

マイクロコン II マイクロプロセッサは次のようにセットすべきである：

エリア = 0

ゲージ長 = 2.54cm (1.0インチ)

速度 = 127cm (50インチ) /分

停止基準 = 100%

荷重限界 = 45.360kg力

伸び = 100%

クロスヘッド停止 = 切

伸び補正ファクター＝補正なし

5. マイクロコンⅡマイクロプロセッサモデル16MC4100を1.27cmと19.0cm(0.5および7.5インチ)の間の行程に対する張力を積算し、平均張力を計算するようにセットする。静的摩擦力の取込みを避けるため最初の1.27cm(0.5")の行程をこの計算に含めないよう確かめる。

#### 手順

下記の手順は約3分から5分で固まる、即ち受動的運動に抵抗する水活性化キヤスチング材料に対して適当である。水浸漬時間およびその後のそりの運動開始までの待ち時間は、もし被験材料の硬化時間が3分から5分までと実質的に異なるならば、調整を必要とすることがある。この手順はまた水浸漬およびその後の待ち時間を除くことによつて、乾燥材料についての摩擦係数を測定するためにも使用される。

1. 試料を含む袋を開き、4.6cmから6.1cm(1.8インチから2.4インチ)の長さを得るため

り計算された平均張力を記録する。

7. そりを取り除き、直ちに研磨された滑り面を軟かいペーパータオルおよび50%アセトンと50%エタノールの溶液を用いてきれいにし、そりを乾かす。

8. 試料を取り除き、乾燥し、台、引張り滑車、およびクランプをきれいにし、必要に応じて、工程7の洗浄溶液を使用する。

例1～6

#### 結合型潤滑材

例 1

1.27cm×2.54cm×.318cm(5×1×1/8")のTeflon<sup>TM</sup>羽根車、滴下ロート、真空掃気ラインおよび温度計を装置した3.8ℓ(1ガロン)ガラス容器を組み立て、真空で30分間掃気して装置全体が完全に乾くことを確認した。下記の化合物を滴下ロートを通じこの順序でまた5分間隔で反応器に加えた：

試料を直ちに切断し、そして直ちに試料を新しい22～24℃の水道水3.8ℓ(1ガロン)の中に、如何なる種類のかきませも行なわずに浸漬する。水に浸したとき直ちにストップウォッチを動かし始める。

2. 15秒後、試料を水からおだやかに(かきませを避けて)取り出し、試料を活発に振つて過剰の水を除く。

3. できるだけ試料との接触を避けながら、試料を試験台上で平らに伸ばし、一端を抑えクランプに固定し、自由な端に適当なおもり(0.045kg/幅1cm)(1/4ポンド/テープの幅1インチ)を付ける。

4. 試料を水から取り出してから15秒後に、試料の上にそりを静かに置き、ワイヤが10～15gの張力下で垂下せず真直になるようにする。

5. 試料上にそりを置いてから正確に3秒後、前以て127cm(50インチ)/分のクロスヘッド速度に調節した駆動機構を働かせ始める。

6. マイクロコンⅡマイクロプロセッサによ

化合物	重量(g)	重量%
Isonate 143L (Upjohn Co.)	2151.7	58.15
塩化ベンゾイル	2.59	0.07
Pluronic F-108 (BASF)	148.0	4.00
DB-100(Dow Chemical)	6.66	0.18
ブチル化ヒドロキシトルエン(BHT)	17.76	0.48
PPG-425(Union Carbide)	217.45	5.88
PPG-725(Union Carbide)	1109.56	29.99
MEMPE	46.25	1.25

粘度が増すにつれてかきませ速度を次第に増加させた。容器を一時的にガラスウールで絶縁し、反応器の温度を55℃まで上昇させた(発熱反応による)。ガラスウールをかきませ機、温度計、および滴下ロートと共に取り除いた。容器を封じ、樹脂を24時間放冷した。

米国特許願連続第668,881号明細書(1984年、11月6日出願)に記載のように、樹脂を3インチ幅ガラス繊維ニットスクリムに42.5重量%の樹脂含量で被覆した。被覆布を長さ3.66m(12フィート)の個々のロールに変換した。こ



れらロールを防湿袋に個別に包装した。被覆後10日、ロールの二つを2%相対湿度環境で包装を解き、61cm(24インチ)の長さに切り、防湿袋に個別に再び封入した。

次に、各60.96cm(24")試料を前記KCOP法に従って試験した。これら試料は平均動摩擦係数0.29を有することが判明した。

## 例 2

例1の手順に従って、下記の樹脂を調製し、被覆し、そして包装した：

化 合 物	重量(g)	重量%
Isonate <sup>TM</sup> 143L(Upjohn Co.)	2183	59.0
塩化ベンゾイル	2.6	.07
Brij <sup>TM</sup> 700(ICI Americas Inc.)	148.0	4.0
DB-100 (Dow Chemical)	6.7	.18
BHT	17.8	.48
PPG-425 (Union Carbide)	270.1	7.3
PPG-725 (Union Carbide)	1016.4	27.5
MEMPE	55.5	1.5

動摩擦係数0.27を示した。

## 例 4

乾燥ポリエチレンオキシドグリコール (Carbowax<sup>R</sup> 1000としてUnion Carbideから入手可能)を、乾燥ジメチルスルホキシドプロパンと4:1のモル比で、触媒量の酢酸亜鉛存在下約220~250℃で反応させることにより親水性オリゴマージオールを調製した。このジオールを15,164gの量でトリメチロールプロパン1920gと合わせ、混合物をトルエンとの共沸蒸留により乾燥した。次に、これを直接Isonate 143L 26,559g、BHT 218g、およびエタンスルホン酸25gを含む窒素雰囲気容器中に入れた。約60~80℃で約2時間混合後、生成物を幾つかの3.785L(1ガロン)ガラスジャーに移し、窒素気流下に封じた。

上記スルホン化ウレタン樹脂4222グラムを含む一つのジャーを65℃(150°F)で約2時間加熱し、次に相対湿度約2%に保持した湿度を有する乾燥室内で、前記のように3インチ幅のガ

注：Brij 700はポリオキシエチレン(平均100)ステアリルエーテルである。

この材料をKCOP法に従って試験したところ平均動摩擦係数0.28を示した。

## 例 3

例1の手順に従って、下記の樹脂を調製し、被覆し、そして包装した：

化 合 物	重量(g)	重量%
Isonate 143L	2045	58.4
塩化ベンゾイル	2.5	.07
PEG 8000	157.5	4.5
DB-100	6.3	.18
BHT	16.8	.48
PPG-425	280.9	8.0
PPG-725	947.1	27.1
MEMPE	43.75	1.25

注：PEG-8000は約8000の分子量をもつポリエチレングリコールである。

この材料をKCOP法に従って試験したところ平均

ラス繊維ニットスクリム上に39.9重量%の樹脂含量で樹脂を被覆した。被覆スクリムをポリエチレン芯上に巻き換え、切断して12フィートの長さに変換する。これらロールを個々に防湿袋に包装した。

被覆後5ヶ月で試料をKCOP法に従い試験した。これら試料は平均動摩擦係数0.46を有することが判明した。

## 例 5

例4におけるスクリムを被覆後約1ヶ月で、この材料の幾つかのロールを、約2%に保持した相対湿度を有する乾燥室内で、200~100センチストークスのポリジメチルシロキサン(Dow Corning) 3.4g/m<sup>2</sup>の被覆物重量で両側を被覆した。材料の各長さを巻き直し、防湿袋に封入した。

約4ヶ月後、幾つかの試料をKCOP法に従って試験したところ平均動摩擦係数0.40を有することがわかった。更に、一つの試料をKCOP法に従って乾燥時試験した。即ち、水に侵さなかつた。

この試料は平均動摩擦係数0.32を有することがわかった。

#### 例 6

乾燥ポリエチレンオキシドグリコール (Carbowax<sup>R</sup> 600) を乾燥ジメチルスルホイソフタル酸ナトリウムと2:1のモル比で、触媒量の酢酸亜鉛の存在下220°~250°で反応させることにより親水性、オリゴマージオールを調整した。このジオールを71.0gの量(.11当量)で128.0g(.59当量)のPPG-425および49.0g(.10当量)のPPG-1025と合わせた。窒素雰囲気下にかきまぜた混合物へBHT 3.1g、塩化ベンザイル .46g、2,2'-ジメチルホリノジエチルエーテル13.3g、およびIsonate 143 L 403.0g(2.80当量)を加えた。反応混合物を発熱するままとし、樹脂を冷却しつつかきまぜを2時間続けた。

例1の手順に従って、樹脂を被覆し包装するが、ただし樹脂含量を42重量%とした。試料をKCOP法に従って試験したところ平均動摩擦係数0.31

KCOP法に従って試験した。試料は平均動摩擦係数0.52を示した。

#### 例 8

Dow Corning 200~500センチストークスシリコン流体を、前記キャスティングテープの両面に3.2g/m<sup>2</sup>の被覆重量で噴霧した。平均動的COPは0.62であつた。

#### 例 9

5%重量/重量のAerosol OT (ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム塩)を含むDow Corning 200~100センチストークスシリコン流体を、前記キャスティングテープの両面に3.2g/m<sup>2</sup>の被覆物重量で噴霧した。平均動的COPは0.45であつた。

#### 例10

12.3%重量/重量のKeloloid Oを含むDow Corning 200~50センチストークスシリコン流体を、前記キャスティングテープの両面に4.3g/ロールm<sup>2</sup>の被覆物重量で噴霧した。平均動的COPは0.52であつた。

を示した。

#### 例7~14

#### ポリシロキサン潤滑材

下記例中、流体を、イソシアネート官能性プレポリマー樹脂で含浸したニットガラス繊維スクリーンからなるSCOTCHCAST<sup>TM</sup> 2として3Mから入手できる7.6cm(3")キャスティングテープ上に噴霧した。噴霧は特に断らない限り改良エアープラシあるいは噴霧装置、Wheaton, IL., 噴霧用1/4 J スプレーノズルのいずれかを用いて達成した。テープの両側を噴霧した。テープの単位長当りの流体量は、噴霧機を通り過ぎてテープを引く速度により、また噴霧装置の流速を調節することにより調節した。

#### 例 7

Dow Corning 200~300センチストークスシリコン流体を、前述したように流し込みテープの両面に全被覆物重量3.95g/m<sup>2</sup>で噴霧した。生じたキャスティング材料は湿潤の前後で非常に容易に取扱うことができた。次に、この試料を

#### 例11

分枝点にカルボキシプロピル基をもつ第三級構造のポリジメチルシロキサン (Petrarch Systems Inc. からPS-402として入手可能) を、前述したようにキャスティングテープの両面に3.6g/m<sup>2</sup>の被覆物重量で噴霧した。この材料をKCOP法の手順に従ってその潤滑特性について試験したところ、平均動摩擦係数0.49を有することがわかった。

#### 例12

Petrarch Systems Inc. からPS136として入手できる(95~98%)メチルデシル(2~5%)アリアルオキシメチルシロキサン共重合体を前記のようにキャスティングテープの両面に全被覆物重量3.41g/m<sup>2</sup>で噴霧した。この材料をKCOP法に従ってその潤滑特性を試験したところ平均動摩擦係数0.49を有することがわかった。

#### 例13

Petrarch Systems からPS181から入手できるポリジメチル3,3,3-トリフルオロプロ

ピルシロキサンを、前記のようにキャスティングテープの両面に  $2.33 \text{ g/m}^2$  の全被覆物重量で噴霧した。この材料を KCOP 法に従ってその潤滑特性について試験したところ、平均動摩擦係数 0.69 を有することがわかった。

#### 例 1 4

Petrarch Systems, Inc. から P S 7 8 2 として入手可能な (83~85%) ジメチル (15~17%) ジフエニルシロキサンビニル末端共重合体を、前記のようにキャスティングテープの両面に  $3.2 \text{ g/m}^2$  の全被覆物重量で噴霧した。この材料を KCOP 法に従ってその潤滑特性について試験したところ、平均動摩擦係数 0.55 を有することがわかった。

#### 例 1 5 および例 1 6

##### 親水基含有重合体

#### 例 1 5

Cyanomer<sup>TM</sup> A 3 7 0 (American Cyanamide から入手できるポリアクリルアミド) を、振動スクリーンを使用し被覆物重量  $4.8 \text{ g/m}^2$  で例 7~

噴霧状態で材料上に噴霧することが必要であり、この場合材料はノズルからの膨張、噴出時に殆ど瞬間的に固化する。キャスティング材料の両面を等量で被覆した。

#### 例 1 7

例 7~例 1 4 で前述したキャスティングテープを Metarin<sup>TM</sup> P (Lucas Meyer Inc., デカポール、イリノイ州から入手できる 95% ホスファチドレシチン組成物) で被覆物重量  $3.6 \text{ g/m}^2$  で一様に被覆した。Metarin P は振動スクリーンを用いてキャスティングテープ上に沈着させた。この結果生じたキャスティングテープを KCOP 法に従って試験したところ平均動摩擦係数 0.19 を有することがわかった。

#### 例 1 8

ドデシル硫酸ナトリウムを、例 7~例 1 4 で前述したキャスティングテープ上に、例 1 5 の手順に従って  $3.6 \text{ g/m}^2$  の被覆物重量で被覆した。この結果得られたキャスティングテープを KCOP 法に従って試験したところ平均動摩擦係数 0.23 を有

例 1 4 におけるキャスティングテープ (Scotchcast 2 として 3 M から入手可能) に被覆した。生じたキャスティングテープを KCOP 法に従って試験したところ平均動摩擦係数 0.32 を有することがわかった。

#### 例 1 6

Aldrich Chemicals から入手できる分子量 115,000 のポリビニルアルコール (P.N.18251-6) を、例 7~例 1 4 で前述したキャスティングテープ上に  $4.2 \text{ g/m}^2$  の被覆物重量で例 1 5 の手順に従って被覆した。生じたキャスティングテープを KCOP 法に従って試験したところ平均動摩擦係数 0.42 を有することがわかった。

#### 例 1 7~例 2 7

##### 界面活性剤潤滑材

下記の例においては、特に断らない限り、界面活性剤 (複数) または界面活性剤/シリコン施体の組合わせを、例 7~例 1 4 で前述したキャスティングテープの表面に噴霧した。材料上へ噴霧するためにエアブラシを用いた。大抵の場合、熱

することがわかった。

#### 例 1 9

例 1 の手順に従って下記の樹脂を調製し、被覆し、そして包装するが、ただし Standopol<sup>TM</sup> 1 2 5 E (Henkel Corp. から入手可能) を最初に乾燥して水を除いた。

化 合 物	重量 (g)	重量%
Isonate <sup>TM</sup> 143L	1435.5	52.5
塩化ベンザイル	1.9	.07
DMDEB (Texaco)	77.38	2.83
DB-100	5.0	.18
BHT	12.72	0.47
PPG-725	1117.5	40.9
Standopol <sup>TM</sup> 125E*	82.0	3.0

(Standopol<sup>TM</sup> 1 2 5 E は、Henkel Corp. から入手できる 12 モルエチレンオキシドラウリルエーテルのナトリウムスルホネートである)

この材料を KCOP 法に従って試験したところ平均動的 COP 0.35 を示した。

## 例 2 0

Generol<sup>TM</sup> 1 2 2 E - 2 5 をキャストニングテープの両面に被覆物重量  $3.2 \sim 3.6 \text{ g/m}^2$  で噴霧した。この結果生じたキャストニング材料は湿潤時非常に滑りやすかつた。平均動的 COP は 0.2 5 であつた。

## 例 2 1

Dow Corning 2 0 0 ~ 1 0 0 センチストークスシリコン油中に分散した Tergitol<sup>TM</sup> 1 5 - 8 - 4 0 (1 : 1 重量/重量) をキャストニングテープの両面上に  $3.6 \text{ g/m}^2$  の被覆物重量で噴霧した。この生成物は乾燥時非粘着性であり、湿潤時に非常に滑りやすかつた。平均動的 COP は 0.3 1 であつた。

## 例 2 2

Tergitol<sup>TM</sup> NP - 4 0 を例 7 ~ 例 1 4 で前述したキャストニングテープの両面上に被覆物重量  $3.6 \text{ g/m}^2$  で噴霧した。平均動的 COP は 0.2 7 であつた。

## 例 2 3

ル化ラウレトサルフェートのナトリウム塩) を融解状態で熱 Dow シリコン 2 0 0 ~ 1 0 0 センチストークス流体へ 5 0 % 重量/重量まで添加し、例 7 ~ 例 1 4 で前述したキャストニングテープの両面に被覆物重量  $2.7 \sim 3.2 \text{ g/m}^2$  で噴霧した。平均動的 COP は 0.3 8 であつた。

## 例 2 7

下記の樹脂組成物を例 1 の手順に従つて調製し変換した。滑り添加物 (E. I. duPont de Nemours & Co. ウィルミントン、デラウェア州から入手できる Zonyl<sup>TM</sup> UR) は一般構造  $((\text{FCH}_2\text{CH}_2)_3 \sim (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{1.5} \text{OP}(\text{OH})_{2.1})$  を有するポリフルオロ脂肪酸エステル化ホスホネートの混合物である。

化 合 物	重量 g	重量%
Isonate <sup>TM</sup> 143L (Upjohn)	1083.3	50.8
塩化ベンゾイル	1.4	.07
ジメチルシリロキサン 2 0 0 ~ 1 0 0 センチストークス	58.4	2.74
DB-100 (Dow Chemical)	3.6	.17
BHT	9.6	.45

Brij 5 8<sup>TM</sup> および Brij<sup>TM</sup> 7 8 を、例 7 ~ 例

1 4 で前述したキャストニングテープの別々のロールの両面上に  $3.6$  および  $3.8 \text{ g/m}^2$  の被覆物重量で噴霧した。各々の平均動的 COP はそれぞれ 0.32 および 0.3 7 であつた。

## 例 2 4

Ethospense<sup>TM</sup> C A 2 0 を例 7 ~ 例 1 4 で前述したキャストニングテープの両面上に全被覆物重量  $3.2 \sim 2.6 \text{ g/m}^2$  で噴霧した。平均動的 COP は 0.2 6 であると決定された。

## 例 2 5

無水 Neodol<sup>TM</sup> 3 A (3 モルエトキシ化ラウレトサルフェートのアンモニウム塩) を融解状態で熱 Dow シリコン 2 0 0 ~ 1 0 0 センチストークス流体に 5 0 % 重量/重量まで添加し、生じた混合物を例 7 ~ 例 1 4 で前述したキャストニングテープの両面上に被覆物重量  $3.6 \text{ g/m}^2$  で噴霧した。平均動的 COP は 0.4 3 であつた。

## 例 2 6

無水 Standopol<sup>TM</sup> 1 2 5 E (1 2 モルエトキシ

PPG-725 (Union Carbide)	843.3	39.5
Zonyl <sup>TM</sup> UR (DuPont)	134.4	6.3

生じたキャストニング材料を KCOP 法に従つて試験したところ平均動的 COP 0.9 3 を有することがわかつた。

## 組合わせ潤滑材

## 例 2 8

例 1 の手順に従つてキャストニング材料をつくるが、ただし変換操作中被覆スクリーンを Dow ポリジメチルシロキサン 2 0 0 ~ 1 0 0 センチストークスで噴霧した。この噴霧は空気噴霧ノズルを約  $2.65 \text{ g/m}^2$  で使用することにより行ない、キャストニングテープの各側に適用した。KCOP 法に従つて試験したとき、試料は平均動摩擦係数 0.33 を有することがわかつた。

## 比較例 A および B

例 1 の手順に従つて下記の樹脂を調製し、被覆し、そして包装した。

化 合 物	重量(g)	重量%
Isonate <sup>TM</sup> 143L (Upjohn Co.)	2046.10	55.30
塩化ベンゾイル	3.68	.10
PPG-725 (Union Carbide)	1582.85	43.05
ジメチルエタノールアミン	9.28	.25
Niax <sup>TM</sup> A-99 (Union Carbide)	11.14	.30
LK-221 (Air Products)	36.94	1.00

この材料を KCOP 法に従って試験したところ平均動的 COP 2.06 を示した。

例 1 の手順に従って下記の樹脂を調製し、被覆し、そして包装した。

化 合 物	重量(g)	重量%
Isonate <sup>TM</sup> 143L (Upjohn Co.)	2046.10	55.30
塩化ベンゾイル	3.70	.10
DB-100 (Dow Chemical)	37.00	1.00
PPG-725 (Union Carbide)	1592.85	43.05
ジメチルエタノールアミン	9.25	.25
Niax <sup>TM</sup> A-99 (Union Carbide)	11.10	.30

化 合 物	重量g	重量(%)
Isonate <sup>TM</sup> 143L	2162.6	58.5
塩化ベンゾイル	2.6	.07
Pluronic F108	148.1	4.0
DB-100	6.7	0.18
BHT	17.8	.48
PPG-425	270.2	7.3
PPG-725	1045.9	28.3
MEMPE	46.3	1.25

この結果生じたキャスト材料を、水浸漬（手順工程 2）を省いて KCOP 法に従い試験した。即ち、キャスト材料を「乾燥」状態で試験した。平均動的係数は 2.18 であると決定された。

上記手順に従ってつくられたキャスト材料を、例 28 の手順に従い Dow 200~100 センチストークスシリコン流体で噴霧した。得られた整形外科用包帯を、例 A の手順に従い、「乾燥」状態でその潤滑特性について試験した。平均動摩擦係数は 0.80 であることがわかった。

KCOP 法に従って加圧したシリコン噴霧材料の

この材料を KCOP 法に従って試験したところ平均動的 COP 1.76 を示した。

与えられたイソシアネート官能性プレポリマーの粘着は硬化中にピークに達する傾向があることがわかった。従って、ここに例示されたものより長い硬化時間をもつプレポリマーは、比較例 A および B のもの程高い動的 COP を示さないかもしれない。それは硬化が上記の試験法で明記された時間では十分に進行しないからである。それ故、適切な硬化速度を有するプレポリマー系に対する試験結果を比較するときは、上記方法に従って試験されたプレポリマーの相対的硬化速度を考慮すべきである。

#### 例 29

下記の例は、局所シリコン処理および樹脂系に添加された潤滑剤（Pluronic F108）両方の使用の間の利点と相乗作用を説明する。

例 1 の手順に従い下記の樹脂を調製し、変換した。

平均動的係数は 0.33 であった。

代理人 浅 村 皓

## 第1頁の続き

⑫発 明 者	キヤサリーン エミリ イ リード	アメリカ合衆国ミネソタ州セント ター (番地なし)	ポール, 3 エム セン
⑬発 明 者	ウエイン ケイス ラ ーソン	アメリカ合衆国ミネソタ州セント ター (番地なし)	ポール, 3 エム セン
⑭発 明 者	ディーン アーノルド アーズフェルド	アメリカ合衆国ミネソタ州セント ター (番地なし)	ポール, 3 エム セン
⑮発 明 者	テイモシイ チャール ズ サンドビツグ	アメリカ合衆国ミネソタ州セント ター (番地なし)	ポール, 3 エム セン
⑯発 明 者	リチャード スチーブ ン バツカニン	アメリカ合衆国ミネソタ州セント ター (番地なし)	ポール, 3 エム セン

## 特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和61年特許願第 236038 号(特開 昭  
62- 87162 号, 昭和 62 年 4 月 21 日  
発行 公開特許公報 62- 872 号掲載)につ  
いては特許法第17条の2の規定による補正があっ  
たので下記のとおり掲載する。 1 ( 2 )

Int. Cl. 4	識別記号	庁内整理番号
A61L 15/07		6779-4C

(特許請求の範囲第21項を削除する)

## 2. 特許請求の範囲

- (1) 硬化性樹脂で被覆したたわみ性シート材料に  
おいて、前記樹脂が
- ⅰ) 硬化性樹脂に共有結合で結合された親水性  
基、または
- ⅱ) 樹脂と融和しない樹脂への添加物、または
- ⅲ) ⅰ)とⅱ)の組み合わせ、
- からなる潤滑材を含有し、そして前記潤滑材は、  
シート材料の被覆面の動摩擦係数が約1.2未満と  
なるような量で存在することを特徴とする、上記  
シート材料。
- (2) 硬化性樹脂が水硬化性である、特許請求の範  
囲第1項記載の物品。
- (3) 水硬化性樹脂がイソシアネート官能性プレポ  
リマーからなる、特許請求の範囲第2項記載の物  
品。
- (4) シートがガラス繊維ニット地である特許請求  
の範囲第1項記載の物品。
- (5) 潤滑材が、プレポリマーに共有結合で結合し

## 手続補正書

昭和62年2月9日

特許庁長官殿

## 1. 事件の表示

昭和61年特許願第 236038 号

## 2. 発明の名称

硬化性樹脂被覆シート材料

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 ミネソタ マイニング アンド  
氏 名 (名称) マニユファクチュアリング コンパニー

## 4. 代理人

居 所 〒100 東京都千代田区大手町二丁目2番1号  
新大手町ビルディング331  
電 話 (211) 3651 (代表)  
氏 名 (6669) 浅 村 昭

印  
式  
帳  
簿

## 5. 補正命令の日付

昭和 年 月 日  
減少

## 6. 補正により増加する発明の数 1

## 7. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲の欄

## 8. 補正の内容 別紙のとおり

9. 添付書類の目録 同時に審査請求書を提出してあります。

たスルホネート基からなる、特許請求の範囲第3  
項記載の物品。

(6) プレポリマーが、スルホフタル酸のポリイソ  
シアネートおよびポリ(エチレンオキシド)グリ  
コールエステルから誘導される、特許請求の範囲  
第5項記載の物品。

(7) 潤滑材が、プレポリマーに共有結合で結合し  
たポリエチレンオキシド基からなり、ポリエチレ  
ンオキシドの重量で表わした量は樹脂の約15重  
量パーセント未満である、特許請求の範囲第3項  
記載の物品。

(8) 潤滑材が、ポリエトキシル化脂肪アルコール  
から誘導されプレポリマーに共有結合で結合した  
新水基からなる、特許請求の範囲第3項記載の物  
品。

(9) 潤滑材が、

- ⅰ) 界面活性剤、
- ⅱ) 多数の親水基からなる重合体、
- ⅲ) ポリシロキサン、および
- ⅳ) ⅰ)、ⅱ)およびⅲ)のいずれかの混合物



からなる群から選ばれる添加物からなる、特許請求の範囲第1項記載の物品。

00 添加物がアルキル、アリール、またはアルアルキルイオン性化合物から選ばれる界面活性剤である、特許請求の範囲第9項記載の物品。

01 添加物がアルキルサルフェート界面活性剤である、特許請求の範囲第9項記載の物品。

02 添加物がポリエトキシシル化界面活性剤である、特許請求の範囲第9項記載の物品。

03 添加物が陰イオン性界面活性剤である、特許請求の範囲第9項記載の物品。

04 添加物が非イオン性界面活性剤である、特許請求の範囲第9項記載の物品。

05 添加物が、下記のエチレン性不飽和単量体：アクリルアミド、ビニルピロリドン、酢酸ビニル、およびその重合体加水分解誘導体、ヒドロキシおよびアミノ官能性低級アルキルアクリレート、の1種以上から誘導される反覆単位からなる重合体である、特許請求の範囲第9項記載の物品。

06 添加物が、少なくとも約50センチメートル

スの粘性をもつポリシロキサンである、特許請求の範囲第9項記載の物品。

07 添加物がポリジメチルシロキサンである、特許請求の範囲第9項記載の物品。

08 潤滑材が、硬化性樹脂に共有結合で結合したポリエチレンオキシド基、およびポリシロキサンである添加物からなる、特許請求の範囲第3項記載の物品。

09 ポリエチレンオキシド基が室温で固体のエチレンオキシド/プロピレンオキシド共重合体から誘導される、特許請求の範囲第18項記載の物品。

10 イソシアネート官能性プレポリマーが(4)芳香族ポリイソシアネート、および(4)ポリジメチルシロキサンからなる添加物を樹脂被覆シートの少なくとも片面に沈着させたポリプロピレンオキシドおよびポリエチレンオキシドの共重合体からなるポリエーテルポリオール混合物から誘導される、特許請求の範囲第19項記載の物品。